

0007995575

WPI ACC NO: 1997-087417/199708

Fluorochemical treatment compsn. for imparting water or oil repellency -
comprises ethylenically unsatd. polymer-grafted inorganic microparticles
for imparting durable stain resistance to textile, paper or leather

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN)

Inventor: ENGLE L P; HAMROCK S J; PELLERITE M J

Patent Family (6 patents, 21 countries)

Patent

Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
WO 1997000995	A1	19970109	WO 1996US8302	A	19960603	199708 B
AU 199659645	A	19970122	AU 199659645	A	19960603	199719 E
EP 837963	A1	19980429	EP 1996916933	A	19960603	199821 E
			WO 1996US8302	A	19960603	
US 5888290	A	19990330	US 1996653548	A	19960524	199920 E
AU 704867	B	19990506	AU 199659645	A	19960603	199929 E
JP 11509585	W	19990824	WO 1996US8302	A	19960603	199944 E
			JP 1997503848	A	19960603	

Priority Applications (no., kind, date): US 1995468 P 19950623; US
1996653548 A 19960524

Alerting Abstract WO A1

A fluorochemical treatment compsn. (I) comprises:

(a) a sol comprising a colloidal dispersion of discrete, monodisperse in
size, polymer-grafted, inorganic microparticles in liq.; and
(b) fluorochemical(s).

Also claimed are:

(1) a treatment compsn. (II) comprising sol (a);

(2) a treatment compsn. (III) comprising a sol comprising a colloidal
dispersion of discrete, monodisperse in size, polymer-grafted, silica
microparticles in water;

(3) imparting durable water and oil repellency, stain release and dry
soil resistance properties to a substrate comprising contacting it with the
compsn. (I);

(4) a process for imparting durable water and oil repellency, stain
release, and dry soil resistance properties to a substrate comprising
contacting it with (a) and then (b);

(5) imparting durable stain release and/or dry soil resistance properties
to a substrate comprising contacting it with treatment compsn. (II);

(6) a treated article comprising the above compsn. (I) or the corresp.
liq.-free compsn.; and

(7) a treated article comprising the compsn. (II) or the corresp.
liq.-free compsn..

USE - The treatment compsns. and process are useful for imparting water
and oil repellency and/or stain and soil resistance to substrates (claimed)
e.g. carpets, textiles, wood, concrete, paper, plastics, metals, glass,
ceramics, stone, cement and leather.

ADVANTAGE - The properties imparted to the substrates are durable.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-509585

(43) 公表日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁶
D 0 6 M 15/657
11/79

識別記号

F I
D 0 6 M 15/657
11/12

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願平9-503848
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 6月3日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 12月19日
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 0 8 3 0 2
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 0 9 9 5
(87) 国際公開日 平成9年(1997) 1月9日
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 0 0 , 4 6 8
(32) 優先日 1995年6月23日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 6 5 3 , 5 4 8
(32) 優先日 1996年5月24日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニユ
ファクチャリング カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ビー. オー. ボックス
33427, スリーエム センター
(72) 発明者 エングル, ロリ ビー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ビー. オー. ボックス
33427
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 支持体に持続的な撥液性を付与するための組成物および方法

(57) 【要約】

フルオロケミカル処理剤組成物が、(a) 実質的に離散した実質的に単分散のポリマグラフト化無機ミクロ粒子が液体中に分散されたコロイド分散体を含有するゾルと、(b) 少なくとも1つのフルオロケミカルと、を含む。この組成物を使用して種々の支持体に持続的な撥水性および撥油性、しみ除去性、ならびに乾燥汚れに対する耐性を付与することができる。

【特許請求の範囲】

1. (a)実質的に分散した実質的に単分散のポリマグラフト化無機マイクロ粒子が液体中に分散されたコロイド分散体を含有するゾルと、(b)少なくとも1つのフルオロケミカルと、を含んでなるフルオロケミカル処理剤組成物。

2. 前記液体が、水、少なくとも1つの有機液体、および少なくとも1つの有機液体の水溶液から成る群より選ばれる請求項1の組成物。

3. 前記無機マイクロ粒子が、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、バナジウム、クロミア、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化スズ、およびこれらの混合物から成る群より選ばれる金属酸化物を含む請求項1の組成物。

4. 前記無機マイクロ粒子が、約1ナノメートル〜約200ナノメートルの範囲の平均粒径を有する請求項1の組成物。

5. 前記無機マイクロ粒子が、少なくとも1つの遊離基重合性エチレン系モノ不飽和モノマの重合単位を含むポリマでグラフト化されている請求項1の組成物。

6. 前記無機マイクロ粒子が、遊離基重合に対して連鎖移動部位として機能できる少なくとも1つの官能基を含む少なくとも1つのカップリング剤を介してポリマでグラフト化されている請求項1の組成物。

7. 前記フルオロケミカルが、少なくとも1つのフルオロ脂肪族基またはフルオロ脂環式基を含む請求項1の組成物。

8. 前記フルオロケミカルが、前記無機マイクロ粒子の表面上の化学基と化学反応または強い物理的相互作用を行うことができる請求項1の組成物。

9. 実質的に液体を含まない形態の請求項1の組成物。

10. 実質的に分散した実質的に単分散のポリマグラフト化無機ミ

クロ粒子が液体中に分散されたコロイド分散体を含有するゾルを含んでなる処理剤組成物。

11. 実質的に分散した実質的に単分散のポリマグラフト化シリカマイクロ粒子が水中に分散されたコロイド分散体を含有するゾルを含んでなる処理剤組成物であって、しかも該無機マイクロ粒子が、メタクリル酸およびフルオロケミカル含有アクリレートから成る群より選ばれる少なくとも1つのモノマの重合単位を含む

ポリマでグラフト化されている前記処理剤組成物。

12. 持続的な撥水性および撥油性、しみ除去性、ならびに乾燥汚れに対する耐性を支持体に付与する方法であって、しかも支持体と請求項1の組成物とを接触させる工程を含む前記方法。

13. 持続的な撥水性および撥油性、しみ除去性、ならびに乾燥汚れに対する耐性を支持体に付与する方法であって、しかも(a)支持体と、実質的に離散した実質的に単分散のポリマグラフト化無機マイクロ粒子が液体中に分散されたコロイド分散体を含有するゾルとを接触させる工程と、(b)該支持体と少なくとも1つのフルオロケミカルとを接触させる工程と、を含む前記方法。

14. 持続的なしみ除去性および／または乾燥汚れに対する耐性を支持体に付与する方法であって、しかも支持体と請求項10の組成物とを接触させる工程を含む前記方法。

15. 請求項1の組成物またはそれに対応する実質的に液体を含まない組成物を含んでなる処理された製品。

16. 請求項10の組成物またはそれに対応する実質的に液体を含まない組成物を含んでなる処理された製品。

【発明の詳細な説明】

支持体に持続的な撥液性を付与するための組成物および方法

発明の分野

本発明は、カーペット、布、紙、革などの支持体に、撥水性や撥油性および／またはしみや汚れに対する耐性を付与するための組成物および方法に関する。

発明の背景

フルオロケミカルは、支持体（特に、カーペットなどの繊維状支持体）に、撥水性や撥油性ならびに乾燥汚れに対する耐性を付与するために広く利用されている。こうして、フルオロケミカルにより支持体はその本来の審美的外観を保持することが可能となる。

例えば、高いガラス転移温度を有するフルオロケミカルは、使用中、研磨されると、処理される支持体から剥落することがある。この結果、支持体の未保護領域が露出し、続いて、しみや汚れに対する耐性を失うことになる。脆性が弱く剥落しにくいフルオロケミカル処理剤は、クリーニング処理に耐えられないことが多い。

従って、当該技術分野において、持続的な撥水性や撥油性ならびに乾燥汚れに対する持続的な耐性を示すフルオロケミカル処理剤が必要である。こうした処理剤はまた、持続的なしみ除去特性を有することが好ましく、更に、最近の環境問題を考慮すると、処理剤は、有機溶剤を用いずに、水を用いて送液できる必要がある。

発明の概要

簡単に言えば、1実施態様において、本発明は、カーペット、布（織

布および不織布の両方）、紙、木材、コンクリート、革などの支持体に、持続的な撥水性や撥油性、持続的なしみ除去性、ならびに乾燥汚れに対する持続的な耐性を付与するために使用できるフルオロケミカル処理剤組成物を提供する。この組成物には、(a)実質的に分散した実質的に単分散のポリマグラフト化無機マイクロ粒子が液体中に分散されたコロイド分散体を含有するゾルと、(b)少なくとも1つのフルオロケミカルと、が含まれる。また、単分散分布のブレンドから調製

された多モードサイズ分布を有するマイクロ粒子は、ゾル形成に利用することができる。ゾルは、ポリマグラフト化シリカマイクロ粒子の水性分散体を含むことが好ましく、更に、このポリマは少なくとも1つの遊離基重合性エチレン系モノ不飽和モノマの重合単位を含むことが好ましい。フルオロケミカルは、少なくとも1つのフルオロ脂肪族基またはフルオロ脂環式基を含み、かつマイクロ粒子に結合されていることが好ましい。本明細書中で使用する場合、「ポリマグラフト化マイクロ粒子」とは、（表面に固定されたカップリング剤を介して）本質的に1つの末端だけでマイクロ粒子に共有結合された線状または分枝状の実質的に架橋されていないポリマ鎖を有するマイクロ粒子を指す。

本発明の組成物を使用すると、驚くべきことに、持続的な撥水性や撥油性、しみ除去性、ならびに乾燥汚れに対する耐性を、種々の支持体に付与することができる。しかも、この組成物は水を基剤としているので、環境にやさしい耐久性のあるフルオロケミカル処理剤であるという当該技術分野における要求を満足する。もう1つの態様において、本発明はまた、持続的な撥水性や撥油性、しみ除去性、ならびに乾燥汚れに対する耐性を付与するための一段階および二段階の処理方法と；持続的なしみ除去性および乾燥汚れに対する耐性を付与するのに有用な処理剤組成物〔ただし、該組成物には、実質的に分散した実質的に単分散のポリマグラフト化無機マイクロ粒子が液体（水または水

を含有する液体；好ましくは、水）中に分散されたコロイド分散体を含有するゾルが含まれる〕と；持続的なしみ除去性および乾燥汚れに対する耐性を支持体に付与するための処理方法と；本発明の処理剤組成物またはそれに相当する乾燥組成物を含んでなる処理された製品と、を提供する。

発明の詳細な説明

本発明の組成物に利用するうえで好適な無機マイクロ粒子は、コロイドの大きさである（例えば、平均粒径は約1ナノメートル（1ミリミクロン）～約200ナノメートルの範囲である）。コロイドシリカが好ましいが、例えば、コロイドチタニア、コロイドアルミナ、コロイドジルコニア、コロイドバナジウム、コロイドクロミア、コロイド酸化鉄、コロイド酸化アンチモン、コロイド酸化スズ、およびこれらの

混合物などの他のコロイド金属酸化物も利用できる。コロイドマイクロ粒子には、シリカなどの本質的に単一の酸化物が含まれていてもよいし、1つのタイプの酸化物のコア上にもう1つのタイプの酸化物を析出させたものが含まれていてもよい。一般的には、マイクロ粒子のサイズ（平均粒径）は、約1ナノメートル～約100ナノメートル、より好ましくは、約2ナノメートル～約75ナノメートルの範囲である。

また、コロイドマイクロ粒子のサイズは比較的均一で（すなわち、実質的に単分散のサイズ分布を有するか、または2つ以上の実質的に単分散分布のものをブレンドすることにより得られる多モード分布を有する）しかも実質的に凝結しない状態（すなわち、実質的に離散した状態）を保持することが好ましい。さもなければ、マイクロ粒子の凝結により、沈殿、ゲル化、またはゾルの顕著な粘度増加が起こる恐れがあり、更に、支持体への接着性や光学的透明度がともに減少することもある。このため、本発明の組成物の調製に利用する特に好適なクラ

スのマイクロ粒子としては、無機マイクロ粒子のゾル（例えば、液体媒質中の無機マイクロ粒子のコロイド分散体）、特に、アモルファスシリカのゾルが挙げられる。コロイド粒子の不規則な凝結体を含むヒュームドシリカとは異なり、こうしたゾルは、サイズや形に関して実質的に単分散であり、従って、良好な光学的透明度および平滑性、ならびに驚くべきことに、支持体への良好な接着性を示す組成物の調製が可能となる。こうしたゾルは、種々の技法を用いて、ヒドロゾル（この場合、水が液体媒質として利用される）、オルガノゾル（この場合、有機液体が使用される）、混合ゾル（この場合、液体媒質には、水と有機液体の両方が含まれる）などの様々な形状で調製することができる。例えば、米国特許第2,801,185号(Iler)および同第4,522,985号(Dasら)ならびにR.K.Iler著、The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York(1979)に記載の技法および形状についての説明を参照されたい。

表面化学、低コスト、および環境的配慮という点で、本発明の組成物の調製に使用するためにはシリカヒドロゾルが好ましい。こうしたヒドロゾルは、例えば、メリーランド州AshlandのNyacol Products, Inc.; イリノイ州OakbrookのNalco Chemical Company; およびデラウェア州WilmingtonのE. I. duPont de Nemours

and Companyから、酸性およびアルカリ性の両方の形状でしかも様々な粒子サイズおよび濃度で入手可能である。約2重量%~約50重量%の水中シリカ濃度が一般的には有用である。必要な場合には、例えば、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を酸で部分的に中和してpH約8~9にすることによりシリカヒドロゾルを調製することができる（こうして得られる溶液のナトリウム含有量は、酸化ナトリウムに基づいて約1重量%未満である）。シリカヒドロゾルの他の調整方法、例えば、電気透析、珪酸ナトリウムのイオン交換、ケイ素化合物の加水分解、

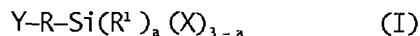
およびケイ素元素の解離、については、上記のIlerの文献に記載されている。

本発明の組成物を調製する際、一般的には、ポリマグラフト化マイクロ粒子のゾルを最初に調製し、撥水性および撥油性が望まれる場合には、次に、少なくとも1つのフルオロケミカルと混合することができる。ゾルの調製にあたり、一般的には、無機マイクロ粒子の表面の少なくとも一部分を、カップリング剤との化学反応（または強力な物理的相互作用）により改質することが必要である。好適なカップリング剤は、マイクロ粒子の表面上の化学基と反応（または強い相互作用）を起こすことができるだけでなく、遊離基重合のための連鎖移動部位として機能できる少なくとも1つの官能基（連鎖移動基：例えば、 $-\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ など）を含有しうるものである。

例えば、シリカマイクロ粒子の表面上のシラノール基が、加水分解されたシラン基と化学結合してケイ素-酸素-ケイ素の共有結合を形成する条件下で、加水分解性連鎖移動基含有オルガノシランを用いて該粒子を処理することができる。シリカ（または他の金属酸化物）の粒子の表面を、他の化合物で処理することもできる。他の化合物としては、例えば、化学結合（共有結合もしくはイオン結合）または強い物理的結合により粒子の表面に結合でき、しかも遊離基重合のための連鎖移動部位として機能できる少なくとも1つの官能基（例えば、 $-\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ など）を含有する加水分解性連鎖移動基含有オルガノチタネートが挙げられる。

加水分解性連鎖移動基含有オルガノシランを含む処理剤が一般的には好ましい。好ましいクラスのこうした化合物は、次式で表すことができる（ただし、これ

らの部分的加水分解物および縮合物も含まれる)。



式中、Yは連鎖移動基（好ましくは、メルカプト基、アミノ含有基、

酸素含有基、およびハロゲン含有基から成る群より選ばれる部分）であり；Rは、1個～約12個の炭素原子を有するアルキレン基および約6個～約12個の炭素原子を有するアリーレン基から成る群より選ばれる二価基であり；Xは、加水分解性基（好ましくは、ハロゲン、1個～約12個の炭素原子を有しかつ場合により1個～約11個のエーテル酸素原子を有するアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、およびアルキルアミノ基から成る群より選ばれる基）であり；R¹は、1個～約4個の炭素原子を有する低級アルキル基およびフェニル基から成る群より選ばれ；aは0～2の整数（好ましくは、0）である。

好ましい加水分解性連鎖移動基含有オルガノシランの代表的な例としては、

- 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
- 4-メルカプトブチルトリエトキシシラン、
- 4-メルカプトブチルジメトキシメチルシラン、
- 6-メルカプトヘキシルトリメトキシシラン、
- 4-メルカプトシクロヘキシルトリメトキシシラン、
- 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、
- 4-アミノブチルトリエトキシシラン、
- 4-アミノブチルジメトキシメチルシラン、
- 6-アミノヘキシルトリメトキシシラン、
- 4-アミノシクロヘキシルトリメトキシシラン、
- 3-クロロプロピルトリメトキシシラン、
- 4-クロロブチルトリエトキシシラン、
- 4-クロロブチルジメトキシメチルシラン、
- 6-クロロヘキシルトリメトキシシラン、
- 4-クロロシクロヘキシルトリメトキシシラン、
- N,N-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、

グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、およびこれらの混合物が挙げられる。

。

ポリマグラフト化マイクロ粒子のゾルを調製する際、ヒドロゾル（例えば、シリカヒドロゾル）、混合ゾル（例えば、液体媒質が、メタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、プロポキシエタノールなどの少なくとも1つの有機溶剤（好ましくは水溶性）の水溶液を含む混合シリカゾル）、またはオルガノゾル（例えば、有機液体媒質が、ベンゼン、トルエン、プロポキシエタノール、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール、エチレングリコールなどを含むシリカオルガノゾル）は、一般的には、最初にカップリング剤（1種または複数種）と混合して、得られた混合物を反応させる。反応を促進するために、熱（および攪拌）を加えてもよい。カップリング剤との反応およびその後のモノマとの反応の間、安定性を向上させるために（および粘度を最小限に抑えるために）、ゾルの濃度および／またはpHを調節する必要がある場合もあることは、当業者には分かるであろう。カップリング剤は、一般的には、マイクロ粒子の表面の少なくとも一部分が十分に改質されて効率的なグラフト重合（モノマおよび開始剤と組合わせて）が行える量で使用する事ができる。

好ましくは、カップリング剤の量は、例えば、マイクロ粒子の表面積の単位平方メートルあたりのカップリング剤の量が約 2×10^{-4} ミリモル～約 3×10^{-3} ミリモル、より好ましくは、約 3×10^{-4} ミリモル～約 2×10^{-3} ミリモルとなるように選択される。得られた混合物を、例えば、約20℃～約100℃、好ましくは、約50℃～約100℃の温度で（例えば、約1時間～約24時間）攪拌し、その温度を保持することによって、カップリング剤とマイクロ粒子の表面上の化学基との反応（または他の相互作用）を引き起こすことができる。こうして、表面に固定

されたかまたは表面と結合した有機基を有する無機マイクロ粒子のコロイド分散体を得られる。

次に、1つ以上の遊離基重合性エチレン系モノ不飽和モノマを、こうした得られた表面改質済みのマイクロ粒子のコロイド分散体へ添加することができる。（場合により、少量の1つ以上の遊離基重合性エチレン系ポリ不飽和モノマを追加し

、所望の架橋度を提供することができる。) モノマは、一般的には、使用されるカップリング剤のモル数よりも多くの量を添加する必要がある。例えば、SiO₂の単位グラムあたり約0.001モル～約0.10モルのモノマ(1種または複数種)を利用することができる。得られた混合物(水性媒質中で水溶性モノマをグラフト重合できるように、界面活性剤が含まれていることがある)から酸素を除去し、有効量の熱活性または放射線活性の遊離基開始剤を添加し、次に、混合物を加熱(遊離基供給源を分解するのに十分な温度まで加熱、例えば、約20℃～約130℃まで加熱)するかまたは放射線を照射して、モノマを重合させることができる。

本発明の組成物のポリマグラフト化マイクロ粒子の調製に使用するための好適なモノマは、遊離基重合性エチレン系不飽和モノマ(またはモノマ混合物)である。有用なモノマとしては、例えば、エチレン系不飽和酸および無水物；エチレン系不飽和マクロマ；エチレン系不飽和の置換または無置換のエステル、アミド、およびニトリル；ビニルモノマ；ビニリデンモノマ；他のオレフィンモノマ(例えば、スチレン、エチレン、テトラフルオロエチレン、およびヘキサフルオロプロペン)；フルオロケミカル含有アクリレートおよびメタクリレート；ならびにヘテロ環モノマが挙げられる。

代表的なモノマとしては、例えば、アクリル酸；メタクリル酸；イタコン酸；シトラコン酸；アコニット酸；マレイン酸；無水マレイン酸；フマル酸；クロトン酸；ケイ皮酸；オレイン酸；ビニルスルホン

酸；ビニルホスホン酸；アルキル、シクロアルキル、およびフルオロアルキルを含有した上記の酸のエステル(ただし、アルキル基、シクロアルキル基、およびフルオロアルキル基は1個～約18個の炭素原子を有する)：例えば、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル、オクタデシル、2-スルホエチル、3-スルホエチル、アセトキシエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、およびヒドロキシプロピルのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル；上記の酸のアミド(例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、および1,1-ジメチルスルホエチルアクリルアミド)；アクリレートまたはメタクリレート末端保護ポリエチレングリコール；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；スチ

レン； α -メチルスチレン；*p*-ヒドロキシスチレン；クロロスチレン；スルホスチレン；*N*-ビニルピロリドン；ビニルアセテート；ビニルクロリド；ビニルフルオリド；ビニルエーテル；ビニルスルフィド；ビニルトルエン；ブタジエン；イソプレン；クロロプレン；エチレン；イソブチレン；ビニリデンクロリド；ビニリデンフルオリド；テトラフルオロエチレン；ヘキサフルオロプロペン；硫酸化ひまし油；硫酸化まっこう鯨油；硫酸化大豆油；および硫酸化脱水ひまし油が挙げられる。特に有用なモノマとしては、例えば、1個～約18個の炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレート、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミドおよびメタクリルアミド、フルオロケミカル含有アクリレートおよびメタクリレート、ならびにナトリウムスルホスチレンが挙げられる。液体媒質に溶解しないモノマは、モノマの溶解または乳化を行うのに十分な量の可溶化有機液体および／または分散剤を添加することによって溶解させることができる。

有用な遊離基開始剤としては、無機および有機のペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ペルスルフェート、アゾ化合物、レドックス系（例

例えば、 $K_2S_2O_8$ および $Na_2S_2O_8$ の混合物）、および遊離基光開始剤（例えば、K.K. Dietliker 著、Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Volume 3, pages 276-298, SITA Technology Ltd., London (1991) に記載の開始剤）が挙げられる。代表的な例としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルベンゾエート、クメンヒドロペルオキシド、およびアゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）が挙げられる。開始剤に何を選ぶかは反応条件（例えば、溶剤の選択）に依存することは、当業者には分かるであろう。

エチレン系モノ不飽和モノマの重合を行うと、ポリマグラフト化マイクロ粒子のコロイド分散体を得られる。このマイクロ粒子には、表面に固定されたカップリング剤へ本質的に1つの末端で共有結合させた線状または分枝状の実質的に架橋されていないポリマ鎖が含まれる。（先に述べたように、架橋度（つまり複数結合部位の割合）は、必要な場合には、1つ以上のエチレン系ポリ不飽和モノマの導

入により与えることができる。)本発明の処理剤組成物から得られたコーティング(ポリマグラフト化マイクロ粒子を含有する)の耐久性を最大にするために、処理剤組成物が適用される支持体の表面エネルギーに対応して、モノマ(1種または複数種)を選ぶことができる。従って、高表面エネルギーを有する支持体に対しては極性モノマを利用することができ、また低表面エネルギーを有する支持体に対しては非極性モノマを選ぶことができる。この他、支持体との特異的な化学的または物理的相互作用が可能なモノマを選ぶこともできる。

ポリマグラフト化マイクロ粒子のコロイド分散体を利用して、乾燥汚れに対する持続的な耐性を、ある場合(例えば、カルボン酸基またはスルホン酸基を含有するモノマを利用する場合)には持続的なしみ除

去性を、支持体に付与することができる。分散体は、例えば、固形分約0.01%~約20%(好ましくは、固形分約0.05%~約10%)まで分散用溶剤で希釈して支持体に塗布することもできるし、濃縮して(保存または輸送のために)低溶剤含有量または本質的に無溶剤の状態(すなわち、本質的に分散用液体媒質を含まない状態)にさえすることもできる。驚くべきことに、一般的には、この無溶剤材料は、凝結を起こさずに本質的に完全に溶剤へ再分散させることができる。

(乾燥汚れに対する持続的な耐性やしみ除去性のほかに)持続的な撥水性および撥油性が望まれる場合、ポリマグラフト化マイクロ粒子のコロイド分散体を、少なくとも1つのフルオロケミカルと混合することができる。場合により、こうして得られた混合物を攪拌および/または加熱して、フルオロケミカルとマイクロ粒子表面上の化学基との反応または相互作用を促進することができる。(例えば、約20℃~約100℃の温度を、1時間~約24時間にわたり保持することができる。)

)フルオロケミカル(1種または複数種)は、一般的には、特定の用途に望まれるレベルの撥液性を付与するのに十分な濃度で添加することができる。液体媒質に溶解しないフルオロケミカル(1種または複数種)は、フルオロケミカル(1種または複数種)を溶解または乳化するのに十分な量の可溶化有機液体および/または界面活性剤を添加することによって、可溶化することができる。

こうして得られたフルオロケミカル含有処理剤組成物は、例えば、固形分約0.

01%~約20%の濃度まで分散用溶剤で希釈して支持体に塗布することもできるし、濃縮して（保存または輸送のために）低溶剤含有量にすることもできる。必要に応じて二段階処理法を利用し、最初にポリマグラフト化マイクロ粒子のコロイド分散体を支持体に塗布し、次にフルオロケミカル（1種または複数種）を含有する組成物を塗布することができる。

撥水性および撥油性を付与することのできる周知のフルオロケミカルはいずれも、本発明の組成物に利用することができる。フルオロケミカルは、マイクロ粒子表面上の化学基との化学反応または強い物理的相互作用を起こしうることが好ましいが、こうした性能をもたないフルオロケミカルを利用することもできる。

ブレンドしうる好適なフルオロケミカルとしては、支持体に撥水性および撥油性を付与するための当該技術分野で公知のフルオロケミカル基含有ポリマ化合物およびオリゴマ化合物が挙げられる。これらのポリマおよびオリゴマのフルオロケミカル処理剤は、典型的には、約3個~約20個の炭素原子、より好ましくは約6個~約14個の炭素原子を有する過フッ素化炭素鎖を含んでなる1つ以上のフルオロケミカル基を含有する。これらのフルオロケミカル基は、直鎖、分枝鎖、もしくは環状のフッ素化アルキレン基またはこれらの任意の組合せを含むことができる。フルオロケミカル基は、好ましくは、重合性のオレフィン系不飽和を含まないものがよいが、場合により、酸素、二価もしくは六価の硫黄、または窒素などのカテナリー（すなわち、炭素にだけ結合した鎖内の）ヘテロ原子を含むことができる。完全にフッ素化された基が好ましいが、炭素原子2個につき1個以下であれば、水素原子または塩素原子が存在していてもよい。更に、いずれのフルオロケミカル基も、好ましくは約40重量%~約80重量%のフッ素、より好ましくは約50重量%~約78重量%のフッ素を含有するものがよい。基の末端部は、一般的には、完全にフッ素化されているが、好ましくは、少なくとも7個のフッ素原子を含有するもの（例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$ 、 SF_3CF_2- ）がよい。過フッ素化脂肪族基（例えば、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$ ）が最も好ましいフルオロケミカル基である。

ブレンドしうる好適なフルオロケミカルの代表的な例としては、フルオロケミカル型のウレタン、尿素、エステル、エーテル、アルコー

ル、エポキシド、アロファネート、アミド、アミン（およびそれらの塩）、酸（およびそれらの塩）、カルボジイミド、グアニジン、オキサゾリジノン、イソシアヌレート、ビウレット、アクリレートおよびメタクリレートのホモポリマおよびコポリマ、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

本発明に有用なブレンドしうる代表的なフルオロケミカル基含有ポリマとしては、フルオロケミカル型アクリレートモノマを例えば以下のモノマとインタポリマ化してなるフルオロケミカル型のアクリレートおよびメタクリレートのホモポリマまたはコポリマが挙げられる：メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、オクタデシルメタクリレート、オキシアルキレンおよびポリオキシアルキレンポリオールオリゴマのアクリレートおよびメタクリレートエステル（例えば、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレンオキシドジアクリレート、およびポリエチレングリコールモノアクリレート）、グリシジルメタクリレート、エチレン、ブタジエン、スチレン、イソプレン、クロロプレン、ビニルアセテート、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリド、アクリロニトリル、ビニルクロロアセテート、ビニルピリジン、ビニルアルキルエーテル、ビニルアルキルケトン、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、2-(N,N,N-トリメチルアンモニウム)エチルメタクリレート、および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)。使用される種々のモノマの相対量は、一般的には、処理される支持体、所望の性質、支持体への適用形態にもよるが、経験的に選択される。有用なフルオロケミカル処理剤としてはまた、上述の種々のフルオロケミカルのブレンドが挙げられる。

本発明に有用なものとしては、この他に、フルオロケミカルと例え

ば以下のようなフッ素を含有しないエキステンダ化合物とのブレンドが挙げられる：

シロキサン、（メタ）アクリレートおよび置換アクリレートのポリマおよびコポリマ、N-メチロールアクリルアミド含有アクリレートポリマ、ウレタン、ブロックトイソシアネート含有ポリマおよびオリゴマ、尿素またはメラミンとホルムア

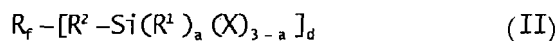
ルデヒドとの縮合物または初期縮合物、グリオキサール樹脂、脂肪酸とメラミンまたは尿素誘導体との縮合物、脂肪酸とポリアミドおよびそのエピクロロヒドリン付加物との縮合物、ワックス、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、アルキルケテン二量体、エステル、ならびにアミド。フッ素を含有しないこれらのエキステンダ化合物のブレンドもまた使用することができる。フルオロケミカルに対するエキステンダ化合物の相対量は、決定的な要因ではない。しかしながら、フルオロケミカル処理剤の組成物全体には、一般的には、系に存在する固体分に対して、少なくとも約3重量%、好ましくは少なくとも約5重量%の炭素結合フッ素が前記のフルオロケミカル基の形態で含まれる。

先に記載したようなフッ素を含有しないエキステンダ化合物を含むブレンドも含めて、多くのフルオロケミカルが既製品として市販されている。こうした製品は、例えば、Scotchgard™ブランドのカーペット保護剤（ミネソタ州Saint Paulの3M Co.製）として、またZonyl™ブランドのカーペット処理剤（デラウェア州WilmingtonのE.I. duPont de Nemours and Company）として販売されている。

有用なフルオロケミカルは、米国特許第3,728,151号(Sherman et al.)、同第3,816,229号(Bierbrauer)、同第3,896,035号(Schultz et al.)、同第3,901,727号(Loudas)、同第3,916,053号(Sherman et al.)、同第4,043,923号(Loudas)、同第4,043,964号(Sherman et al.)、同第4,264,484号(Patel)、同第4,624,889

号(Bries)、および同第5,274,159号(Pellerite et al.)に記載されている。

本発明の組成物に使用するための好ましいフルオロケミカルは、マイクロ粒子表面上の化学基と化学反応または強い物理的相互作用をすることのできる化合物である。最も好ましい化合物は、少なくとも1つの加水分解性の基または加水分解された基を含むフルオロケミカルシランである。こうした化合物としては、例えばシリカマイクロ粒子の表面上に存在するシラノール基と反応しうる少なくとも1つの基と結合した少なくとも1つのケイ素原子を含有する化合物、化合物の混合物、ポリマ、またはコポリマが挙げられる。有用なフルオロケミカルシランのクラスは、以下の一般式で表すことができる（ただし、これらの部分的加水分解物および縮合物も含まれる）：

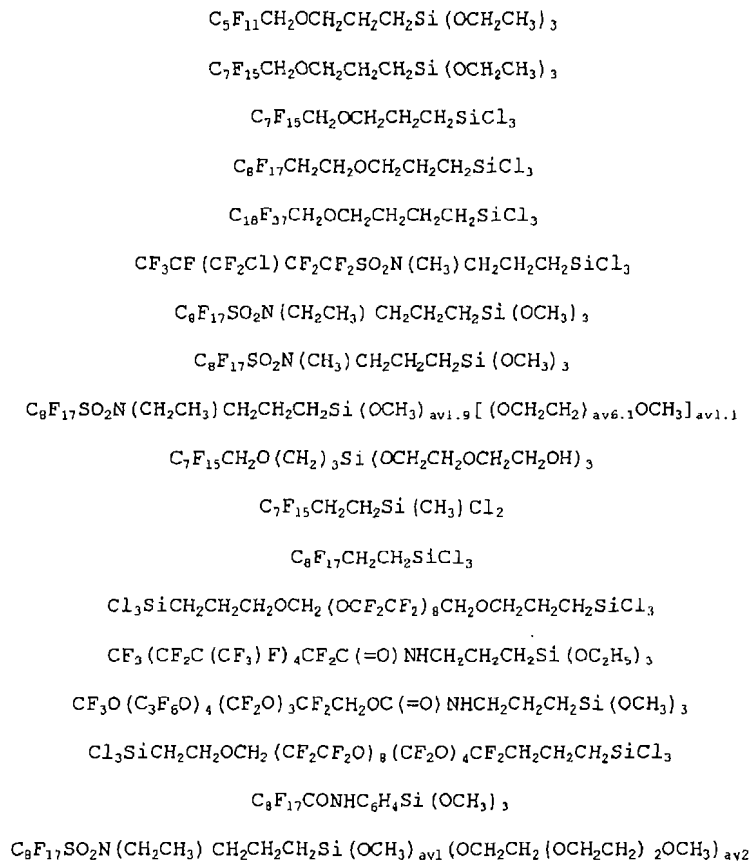


式中、 R^1 、 X 、および a は、式Iに対して先に規定した通りであり； R_f は、少なくとも約4個の炭素原子および少なくとも約25(好ましくは約50)重量%のフッ素を含有する一価または二価のフルオロ脂肪族またはフルオロ脂環式の基であり； d は1または2の整数(好ましくは1)であり； R^2 は、好ましくはアリーレン(好ましくはフェニレン)および1個～約12個の炭素原子のアルキレンから選ばれる少なくとも1つの基を含む二価連結基であるが、加水分解に対して実質的に安定な1つ以上の二価基(例えば、 $-CO-$ 、 $-CONR^3-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR^3-$ 、 $-(C_2H_4O)_b-$ 、および $-(C_3H_6O)_b-$ ；ただし、 b は1～約4の整数であり、 R^3 は水素または1～約4個の炭素原子のアルキルである)が含まれていてもよい。

好ましくは、 R_f は、トリフルオロメチル基を末端とする約4個～約24個(好ましくは、約4個～約12個)の炭素原子を有する線状もしくは分枝状のフルオロ脂肪族基であるか、または約4個～約24個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基である。 R_f は、場合により、

カテナリーエーテル酸素原子(炭素原子だけに結合する)を含有することができ、更に、2個の炭素原子につき1個以下の水素または塩素が存在するという条件で、少量の水素または塩素を含有することができる。最も好ましくは、 R_f は、約4個～約12個の炭素原子を有する線状もしくは分枝状のペルフルオロ脂肪族基またはペルフルオロ脂環式基である。

有用なフルオロケミカルシランの代表的な例としては、以下の化合物が挙げられる：



フルオロケミカルシランは、必要に応じて、他の非フッ素化シランと

混合することができる。こうした混合物の部分縮合物もまた、利用することができる。

有用なフルオロケミカルシランは、例えば、少なくとも1つの反応性官能基を有する少なくとも1つのフルオロケミカル化合物を、1個～約3個の加水分解性基およびフルオロケミカル化合物（1種または複数種）の少なくとも1つの官能基と反応しうる少なくとも1つの官能基が置換された少なくとも1つのアルキル基、アリール基、またはアルコキシアルキル基を有するシランと混合することによって、調製することができる。好適なフルオロケミカル化合物は、例えば、米国特許第5,274,159号(Pellerite et al.)に記載の方法により調整することができる。

本発明の処理剤組成物を利用して、乾燥汚れに対する持続的な耐性を、ある場

合には持続的なしみ除去性を、更に（フルオロケミカル含有組成物を利用する場合は）撥水性および撥油性を、カーペット、布（織布および不織布の両方）、紙、革、プラスチック、木材、金属、ガラス、セラミックス、石、セメントなどの支持体に付与することができる。この組成物は、一般的には、（例えば、固形分濃度約0.01重量%～約20重量%まで）希釈し、当該技術分野で公知の慣用的方法のいずれか（例えば、パジング、吹付、吸尽、ナイフ塗布、浸漬、ロール塗布、および発泡の技法など）を用いて支持体に塗布することもできる。（吸尽技法によりナイロン支持体を処理する場合、非揮発性の酸を用いて組成物のpHを約1.5～約3に調節することができ、更に加塩剤を添加することもできる。）他の従来の添加剤、例えば、湿潤剤、帯電防止剤、しみ除去剤、殺生物剤、酸化防止剤など、を本発明の組成物に含有させることができる。

必要に応じて、繊維または糸の支持体を、カーペットやラグなどの完成品にする前に処理することができる。処理された支持体は、外界

温度または高温で乾燥させることができる。

利用される処理剤の量は、支持体の性質、組成物の成分の性質、および目的とする性質にもよるが、広範に変化させることができる。この量は、所望の程度のしみ除去特性や汚れ防止特性または撥油性や撥水性と組合せたときのこれらの特性を提供するのに十分なものでなければならない。

以下の実施例により、本発明の目的および利点を更に説明するが、これらの実施例中に記載された特定の物質およびそれらの量ならびに他の条件および詳細により、本発明が不正に制限されるものと解釈すべきではない。実施例において、温度はいずれも摂氏度単位であり、部およびパーセントはいずれも、他に記載のないかぎり、重量基準である。

実施例

試験方法

しみ除去 (SR)

カーペットのサンプルのしみ除去性について、20mlのサクランボ風味のKOOL-A IDTM Soft Drink Mix(イリノイ州NorthfieldのKraft General Foods から入手可

能)(またはクエン酸でpH3.2に調節された0.1重量%のFD&C Red Dye # 40溶液)の試験用溶液を、カーペットの試験サンプルのタフト化表面上に配置された開口シリンダ(高さ5cm、直径5cm)中に注ぐことによって、キャラクターゼーションを行った。最初にカーペットが試験用溶液をはじいた場合、シリンダまたはカーペットをたたいて、この液をカーペットのパイル中へ浸透させた。シリンダを取り除き、しみの付いたカーペットのサンプルを室温(約22℃)で24時間放置した。その後、流出液の色がなく

なるまで、カーペットのサンプルを水ですすいだ。次に、カーペットのサンプルを遠心機にかけてほとんどの水を除去し、65℃で乾燥させた。MinoIta CR-310 Light Meterを使用して乾燥カーペット上に残存するしみ(すなわち、赤色度)を測定し、しみ除去処理を施した同じカーペットの未着色対照サンプルに対する着色度と比較した。着色度は、 Δa (着色サンプルと未着色サンプルとの差)として報告されており、 Δa 値が低いほど、しみ除去性が良好であること、すなわちカーペット上に残存するしみが少ないことを表している。(三次元CIE L^* a^* b^* カラースケールに基づく：ただし、 a^* は赤色-緑色ベクトルを表し、 L^* は明/暗比を表し、 b^* は青色/黄色比を表す。)

動的耐水性(DWR)

カーペットのサンプルの動的耐水性は、試験サンプル(15.2cm×30.5cm)を水平方向から45度傾け、サンプルから45.7cm上に配置された内径5mmの管を介してカーペットのサンプルの中央に脱イオン水を衝突させることにより測定した。試験サンプルの重量増加により撥水性を表した。従って、重量増加が少ないほど撥水性が良好であることを示す。

撥油性/撥水性(OR/AR)

カーペットが試験用油をはじく能力(OR)は、American Association of Textile Chemists and Colorists(AATCC)標準試験法No.118-1983を使用して測定した。この試験法は、種々の表面張力の油の浸透に対する処理済み布の耐性に基づくものである。油およびその関連する等級数は以下の通りである：

AATCC 撥油性等級数	油
1	鉱油
C	85:15 鉱油／ヘキサデカン (v/v)

2	65:35 鉱油／ヘキサデカン (v/v)
3	n-ヘキサデカン
4	n-テトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン
7	n-オクタン
8	n-ヘプタン

各試験用油 5 滴をカーペットのサンプル上に置き、1 分後にカーペットの表面上に残存する（すなわち、カーペットのパイル中にしみ込まない）各試験用油の油滴数を記録した。「撥油性」の数値は、5 個の試験用油滴すべてがカーペットサンプル中へのしみ込みを示さなかった最大の等級数の試験用油（すなわち、最低の表面張力の油）に基づいて決めた。油の等級数が高くなるほど、カーペットの撥油性が良好であることを示す。

カーペットが試験用水性液をはじく能力 (AR) は、水／イソプロピルアルコール試験用溶液を使用して測定した。試験用溶液およびその関連する等級数は以下の通りである：

試験用水性液等級数	液体
0	水
1	90:10 水／イソプロピルアルコール (v/v)
2	80:20 水／イソプロピルアルコール (v/v)
3	70:30 水／イソプロピルアルコール (v/v)
4	60:40 水／イソプロピルアルコール (v/v)
5	50:50 水／イソプロピルアルコール (v/v)
6	40:60 水／イソプロピルアルコール (v/v)
7	30:70 水／イソプロピルアルコール (v/v)
8	20:80 水／イソプロピルアルコール (v/v)
9	10:90 水／イソプロピルアルコール (v/v)
10	イソプロピルアルコール

各試験用水性液 5 滴をカーペットのサンプル上に置き、1 分後にカーペットの表面上に残存する（すなわち、カーペットのパイル中にしみ込まない）各液の液滴数を記録した。「撥水性」の数値は、5 個の試験用液滴すべてがカーペットサンプル中へのしみ込みを示さなかつ

た最大の等級数の液体（すなわち、最低の表面張力の液体）に基づいて決めた。
水性等級数が高くなるほど、カーペットの撥水性が良好であることを示す。

Si元素分析

処理済みカーペットサンプルのSi元素含有量は、Siを含有した処理済みカーペット繊維の溶液を調製し、この溶液中のSiを誘導結合プラズマ(ICP)分析法で分析することにより測定した。

硫酸(15ml)を約1gの処理済みカーペット繊維に添加し、温めたホットプレート上にこの混合物を置いて繊維からチャーを形成させた。チャー化した混合物が透明な黄色に変化するまで、この混合物へ硝酸を添加した。黄変した時点で過塩素酸(3ml)を添加し、無色のサンプルを得た。次に、このサンプルをエバポレートして5mlとし、冷却し、更に容器を脱イオン水ですすいだ。酸性液および洗液を合わせてプラスチック製メスフラスコ(100ml)へ移し、この溶液にフッ化水素酸(3ml)を添加し、更に脱イオン水を添加して100mlまでサンプルを希釈した。次に、Thermo Jarrel Ash ICAP 61E分光光度計を用い、同じ酸マトリックスを有するSi標準液に対してサンプルの分析を行った。1モルのSiが1モルのSiO₂に対応し、かつグラフト重合反応中にすべてのMAAがシリカにグラフト化されるという仮定に基づいて、Si含有量を、カーペット上のSiO₂/メタクリル酸(MAA)グラフトの固形分%(SOC)に変換した。Si含有量はppm Siとして報告されている。いずれの場合においても、未処理のカーペットサンプルを分析にかけて、Si元素の他の供給源（例えば、シリコン油）が処理済みカーペットサンプル上のSi含有量に影響を与えなかったことを確認した。

耐久性シミュレーション

「スチームクリーニング」に対するカーペット処理剤の耐性のキャラクターゼーションは、複数回の「スチームクリーニング」処理の影響をシミュレートする条件下で、DUPONOL WAQE(ラウリル硫酸ナトリウムを基剤とする界面活性剤系で、コネティカット州GreenwichのWitco Corp.から入手可能である)の溶液(Ph10)中に処理済みカーペットを浸漬することにより行った。界面活性剤を水1リットルあたり7mlの濃度で存在させ、リン酸三ナトリウムを用いて溶液pHを10に保つ

た。浸漬後、カーペットサンプルを水道水でよくすすぎ、遠心機にかけてほとんどの水を除去し、室温で乾燥させた。こうした試験処理をほどこしたカーペットサンプルについて、先に説明したしみ除去性、動的撥水性、およびシリカ含有量を調べ、その試験結果をそれぞれWAQE SR、WAQE DWR、およびWAQE ppm Siとして報告した。「WAQE」試験処理後、カーペット処理剤がそのもとの性能の少なくとも約25%を保持していれば、スチームクリーニングに対する良好な耐性を有していることになる。

歩行汚れ

処理済および未処理（対照）の矩形のカーペットをパーティクルボードに取付け、取付られたサンプルを商業地区に置いて、通常の歩行によりカーペットサンプルに汚れを付けた。歩行量をモニタし、汚れを付ける際のカーペットサンプルの位置および方向の影響を最小限に抑えるようにデザインされたパターンを使用して、試験場所内の各試験サンプルの位置を毎日変化させた。汚れを付着させる所定の試験期間（サイクル数で測定した：ただし、1サイクルは歩数およそ10,000歩に相当する）が経過した後、サンプルを取出し、減圧して未接着デブリを除去した。各サンプル上に残存する汚れの量を、比色測定によ

り決定した。この際、サンプル上の汚れの量は汚れを付着させなかったサンプルと汚れを付着させた後の対応するサンプルとの色の差に比例すると仮定した。照明源D65を備えた Minolta CR-310 Chroma Meterを使用して、汚れを付着させなかったサンプルおよび続いて汚れを付着させたサンプルの3つの L^* a^* b^* 色座標を測定した。色差値 ΔE は次式を用いて計算した。

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

$$\text{ただし、} \Delta L^* = L^*_{\text{汚染}} - L^*_{\text{未汚染}}$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{汚染}} - a^*_{\text{未汚染}}$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{汚染}} - b^*_{\text{未汚染}}$$

こうした比色測定から計算された ΔE 値は、従来の目視評価値（例えば、AATCC 提唱の汚れ評価値）と定量的に一致することが示されたが、精度がよいうえに評価環境やオペレータによる影響が現れないという更なる利点を有する。各サンプ

ルに対する最終 ΔE 値は、5回～7回の繰返し測定値の平均として求めた。

未処理対照サンプルに対するサンプルの性能向上を $\Delta \Delta E$ で表し、次式を用いて計算した。

$$\Delta \Delta E = \Delta E_{\text{汚染未処理対照}} - \Delta E_{\text{汚染処理}}$$

カップリング剤処理シリカ前駆物質の調製

連鎖移動カップリング剤処理物は、以下の一般的手順に従って調製した。シリカゾル懸濁液へのカップリング剤の添加は、典型的には、シリカゾルの固形分濃度5%～20%において行った。入手したゾルの固形分濃度が20%を超えていた場合、典型的には、脱イオン水で希釈して、より作業性のよい濃度（すなわち、カップリング剤処理中またはそれに続くグラフト重合中にゲル化を起こしたり、粘稠になりすぎない濃度）にした。酢酸、スルファミド酸、または硫酸の添加により懸

濁液のpHを約2.5～3.5に調節した後、カップリング剤を添加した。表1に示されているシランカップリング剤を、この酸性懸濁液に添加し、得られた混合物を75℃～80℃において16時間～24時間攪拌した。（シランカップリング剤は、初期に水性懸濁液の表面上に油性の膜を形成したが、16時間～24時間反応させた後で混合物は均一化した。）この反応におけるシランカップリング剤の使用量は、表1に示されているカップリング剤mmol/シリカゾルgの比となるように調節した。反応完了後、反応混合物を脱イオン水で希釈して固形分およそ2.5%～7.5%（好ましくは、固形分約3%）のカップリング剤処理シリカゾル懸濁液を調製した。

表 1

カップリング剤処理前駆物質

前駆物質 #	シリカ	カップリング剤	カップリング剤 mmol/シリカ g
P-1	NALCOAG TM 1042 ¹	メルカプトプロピル トリメトキシシラン ⁶	0.05
P-2	NALCOAG TM 1042	メルカプトプロピル トリメトキシシラン	0.25
P-3	NALCOAG TM 1042	グリシドキシプロピル トリメトキシシラン ⁷	0.05
P-4	NALCOAG TM 1056 ²	メルカプトプロピル トリメトキシシラン	0.05
P-5	NALCOAG TM 2326 ³	メルカプトプロピル トリメトキシシラン	0.05
P-6	NALCOAG TM 2329 ⁴	メルカプトプロピル トリメトキシシラン	0.014
P-7	CAB-O-SPERSE TM S 3295 ⁵	メルカプトプロピル トリメトキシシラン	0.10

1. pH3.2および粘度<10cpで水に懸濁させた固形分34%の懸濁液としてイリノイ州ChicagoのNalco Chemical Co.から入手可能な平均粒径20nmを有するコロイドSiO₂懸濁液。

2. pH4.2および粘度15cpで水に懸濁させた固形分30%の懸濁液としてNalco Chemical Co.から入手可能な平均粒径20nmを有するAl₂O₃シェル含有コロイドSiO₂コア懸濁液(～4%Al₂O₃)。

3. pH9.2および粘度5cpで水に懸濁させた固形分15%の懸濁液としてNalco Chemical Co.から入手可能な平均粒径5nmを有するコロイドSiO₂懸濁液。

4. pH9.2および粘度10cpで水に懸濁させた固形分30%の懸濁液としてNalco Chemical Co.から入手可能な平均粒径75nmを有するコロイドSiO₂懸濁液。

5. pH9.5～10および固形分15%の水性スラリーとしてイリノイ州TuscolaのCabot Corp., Cab-O-Sil Divisionから入手可能なアモルファスヒュームドシリカ。

6. ウィスコンシン州 MilwaukeeのAldrich Chemical Co.から入手可能なメルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)。

7. Aldrich Chemical Co.から入手可能なグリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)。

実施例1～10

ポリマグラフト化シリカゾルは、以下の一般的手順に従って調製した。

表2に示されているシリカ／モノマ比でモノマを、記載の前駆物質の懸濁液（固形分3%）へ添加し、この反応混合物を、 N_2 パージングにより約5分間脱酸素処理し、更に、開始剤（例えば、過硫酸カリウムまたは t -ブチルヒドロペルオキシド）を、反応混合物へ添加して、典型的にはモノマ濃度をおよそ1%にした。この反応混合物を、 N_2 雰囲気下、65℃～70℃において攪拌しながら24時間保持し、グラフト重合を終了させた。得られた透明な青色懸濁液にはモノマ臭がなく、更に精製せずに使用した。

表2

ポリマグラフト化シリカゾル

実施例 #	前駆物質 #	モノマ	シリカ:モノマ 比 (wt:wt)
1	P-1	メタクリル酸 ¹	1:1
2	P-1	メタクリル酸	1:1.5
3	P-1	メタクリル酸	1:2
3a	P-1	メタクリル酸	2:1
4	P-2	メタクリル酸	1:1
5	P-3	メタクリル酸	1:1
6	P-4	メタクリル酸	1:1
7	P-5	メタクリル酸	1:1
8	P-6	メタクリル酸	1:1
9	P-1	メタクリル酸: ブチルアクリレート ² (83:17) ³	1: 1.7
C -1 ⁴	P-7	メタクリル酸	1:1

1. Aldrich Chemical Co. から入手可能なメタクリル酸 (MAA)。この MAA から抑制剤を除去した直後に、MAA を De-Hibit-100 微細網状イオン交換樹脂（水で飽和させた塩化物のビーズの形状でヴァージニア州 Warrington の Polysciences, Inc. から入手可能）のカラムに通してグラフト重合させた。

2. Aldrich Chemical Co. から入手可能なブチルアクリレート (BA)。MAA から抑制剤を除去したときと同じ方法で、BuA から抑制剤を除去した。

3. この反応混合物にはまた、ミネソタ州 St. Paul の 3M Co. から入手可能なスルホン化ノボラック樹脂である 3MTM Stain Release Concentrate FC-369 も含まれていた。

4. この実施例は比較例として用いたもので、シリカ粒子は、本発明の実質的に離

散した粒子ではなく、凝集物を含むものである。

比較例C-2

NALCOAGTM 1042(36.75g)を脱イオン水(450g)に添加して、固形分約2.5%のコロイド懸濁液を調製した。このシリカ懸濁液に、新たに蒸留したメタクリル酸(12.5g)を添加し、得られた混合物を、N₂パージングにより約5分間脱酸素処理し、この混合物をN₂雰囲気下で80℃まで加熱し、更に、 γ -ブチルヒドロペルオキシド(Aldrich Chemical Co.から入手可能な活性成分70%の水溶液1.5g)を、混合物へ添加した。こうして得られた混合物を、N₂雰囲気下、80℃において攪拌しながら24時間保持し、重合を終了させた。得られた透明な青色懸濁液にはモノマ臭がなく、更に精製せずに使用した。

カーペット処理手順

以下の吸尽法またはフレックスニップ法により、本発明のポリマゲ

ラフト化シリカゾルを、種々のナイロン6またはナイロン66のカーペットに適用した。

吸尽処理(EX)

1000mlステンレス鋼ビーカへ本発明の組成物の固形分1重量%の水性分散体500gを仕込み、カーペットのサンプル上へ吸尽させた。場合により、MgSO₄(0.5重量%)および／またはKarawetTM DOSS(0.1重量%; メリーランド州 BaltimoreのRhône Poulencから入手可能なジオクチルスルホスクシネート)を、この分散体に添加した。スルファミド酸の10重量%溶液を用いて分散体のpHを2に調節し、次に、ビーカの一部を100℃の油浴中へ浸漬した。分散体の温度が76℃に達したとき、およそ10gのナイロンカーペットのサンプル(面重量約1.2kg/m²を有する淡青色のナイロン66カーペット)を分散体中に完全に浸漬し、懸濁液中でカーペットを15分間攪拌させた。その後でカーペットを浴から取り出し、脱イオン水で十分にすすいだ。サンプルに布タオルをあてて指圧をくわえ、カーペットからほとんどの水を吸収させた。この時点で、サンプルを室温乾燥させてSi分析にかける、または以下に記載の水溶性フルオロカルビルアルコキシシラン(FCSi)(本質的には米国特許第5,274,159号(Pelleriteら)の実施例6に記載されているように調製し

た)の水溶液を噴霧した。

フレックスニップ処理(FN)

秤量済みのカーペットサンプル(約15cm×30cm)を脱イオン水中に少なくとも5分間浸漬した後、Mathis Laboratory Steamer Type DH(C)中で加圧蒸気処理にかけた。この蒸気処理は蒸気温度約100℃で2分間行い、サンプルが蒸気中を通過する際、サンプルのタフト化面が上向きになるようにした。蒸気処理されたカーペットを遠心機にかけ、カーペットの乾燥重量を基準に含浸率10重量%~15重量%にしてから密閉プラスチックバッグ中にサンプルを保存(最大3時間まで)

し、その後で処理にかけた。

カーペットが全浴(典型的には、カーペットサンプルの乾燥重量の4倍~5倍の量)を吸収するように、処理浴の量を決めた。カーペット重量に基づいてカーペット上の所望の固形分%(SOC)を計算し、適切な濃度の処理剤成分(例えば、グラフト化シリカゾル、湿潤剤など)を脱イオン水に添加して所望の重量まで浴を希釈し、更にスルファミド酸の10%水溶液を用いて浴のpHを2に調節した。典型的には、1%SOCのグラフト化シリカを、0.5%SOCの $MgSO_4$ と共に浴中で混合した。(例えば、カーペットサンプル100g上に1%SOCの処理剤を付着させるために、グラフト化シリカ固体1gおよび $MgSO_4$ 0.5gを水に添加して全浴重量を500gとした)。この浴を6"×12"のパン中へ注ぎ、蒸気処理されたカーペットをタフト化面が上向きになるようにして浴中に1分間浸漬した。この際、液体の含浸を促進するためにカーペットサンプル上に重りを置いた。次に、タフト化面が下向きになるようにしてカーペットをスチーマ中に配置し、カーペット上の残存浴を流し去り、更に、上述したものと同一条件を使用してカーペットに二回目の蒸気処理を施した。蒸気処理の直後、およそ2リットルの脱イオン水中にカーペットを3回浸漬し、次に、遠心機にかけてカーペットの乾燥重量を基準に含浸率10%~15%にした。

フレックスニップ処理の直後にフルオロケミカル処理剤を処理済みカーペットに適用するか、またはその代わりに、フレックスニップ処理と噴霧処理との間で最大3時間まで、湿潤した処理済みサンプルを密封プラスチックバッグ中に保存

した。

フルオロケミカル成分処理

グラフト化シリカ成分の吸尽処理またはフレックスニップ処理に続いて、カーペット処理剤組成物のフルオロケミカル成分を湿ったカーペットサンプルに適用した。湿潤重量増加が15%のサンプルの乾燥重

量に基づいてF元素の含浸率がおおよそ500ppmとなるように固形分が調節されたフルオロケミカル成分の水溶液を、湿ったカーペットの試験サンプルに局所噴霧した。カーペットサンプルを121℃で乾燥させ、室温で少なくとも8時間放置した後、試験に供した。

実施例10～40および実施例46～54

表3に記載されているように、本発明のグラフト化シリカおよびグラフト化シリカ／フルオロケミカル組成物ならびに上述の適用方法を使用して、カーペットサンプルを作製した。

表 3

カーペットサンプルの作製

実施例 #	カーペット タイプ	グラフト化 Si 実施例#	適用方法	カーペット上 固形分%	フルオロケミカル成 分
対照-1 ¹	カーペット 1 ²	-	-	-	-
10	カーペット 1	1	FN	1.0	無
11	カーペット 1	1	FN	1.0	FCSi ³
対照-2 ¹	カーペット 1	-	-	-	-
12	カーペット 1	1	FN	1.0	FC-1373M ⁴
13	カーペット 1	1	FN	1.0	FC-1355 ⁵
14	カーペット 1	9	FN	1.0	FC-1373M
15	カーペット 1	9	FN	1.0	FC-1355
対照-3 ¹	カーペット 1	-	-	-	-
16	カーペット 1	1	FN	0.2	FCSi
17	カーペット 1	7	FN	1.0	FCSi
18	カーペット 1	7	FN	0.2	FCSi
19	カーペット 2 ⁶	1	FN	1.0	FCSi
20	カーペット 3 ⁷	1	FN	1.0	FCSi
21	カーペット 2	2	FN	1.0	FCSi
22	カーペット 3	2	FN	1.0	FCSi
23	カーペット 2	2	FN	1.5	FCSi
24	カーペット 3	2	FN	1.5	FCSi
25	カーペット 2	3	FN	1.0	FCSi
26	カーペット 3	3	FN	1.0	FCSi
27	カーペット 2	3	FN	2.0	FCSi
28	カーペット 3	3	FN	2.0	FCSi
29	カーペット 2	4	FN	1.0	FCSi
30	カーペット 3	4	FN	1.0	FCSi
31	カーペット 2	6	FN	1.0	FCSi
32	カーペット 1	6	FN	1.0	FCSi
33	カーペット 2	8	FN	1.0	FCSi
34	カーペット 1	8	FN	1.0	FCSi
35	カーペット 3	8	FN	1.0	FCSi
比較例 C-3 ⁸	カーペット 1	C-1	FN	1.0	FCSi
比較例 C-4 ⁸	カーペット 4 ⁹	C-1	EX	-	-
36	カーペット 4	5	EX	-	-
比較例 C-5 ¹⁰	カーペット 4	-	-	-	-
37	カーペット 4	1	EX	-	無
比較例 C-6	カーペット 4	C-2	EX	-	無
対照-4 ¹	カーペット 4	-	-	-	-
38	カーペット 4	3 ¹¹	EX	-	無
40	カーペット 4	39	EX	-	無
46	カーペット 1	3	FN	1.0	FCSi
47	カーペット 1	3	FN	1.5	FCSi
48	カーペット 1	3a	FN	0.75	FCSi
49	カーペット 1	3a	FN	1.0	FCSi
50	カーペット 1	4	FN	1.0	FCSi
51	カーペット 3	3a	FN	0.75	FCSi
52	カーペット 3	3a	FN	1.0	FCSi
53	カーペット 3	3	FN	1.5	FCSi
54	カーペット 3	6	FN	1.0	FCSi

1.カーペットの末処理サンプル。

2.面重量約1.3kg/m²を有する灰白色のナイロン66カーペット。歩行汚れの評価に利用した。その理由は、汚染部分と未汚染部分との間の良好なコントラストおよび試験ごとの一貫した再現性が得られるためである。

- 3.本質的に米国特許第5,274,159号(Pelleriteら)の実施例6に記載されているように調製されたフルオロカルビルアルコキシシラン。
- 4.市販のカーペット保護剤 ScotchgardTM FC-1373M。フルオロケミカルウレタンを含有する固形分31重量%の水性処理剤で、3M Co.から入手可能である。
- 5.市販のカーペット保護剤 ScotchgardTM FC-1355。固形分46.5%を含有する水性フルオロ脂肪族ポリマ処理剤で、3M Co.から入手可能である。
- 6.面重量約1.2kg/m²を有する淡青色のナイロン6カーペット。しみに対する耐性の評価に利用した。
- 7.面重量約1.4kg/m²を有する淡青色のナイロン66カーペット。撥油性および撥水性の評価に利用した。
- 8.この処理に使用したシリカ粒子は、本発明の実質的に離散した粒子ではなく、より小さいシリカ粒子の凝集物であった。
- 9.面重量約1.2kg/m²を有する淡青色のナイロン66カーペット。
- 10.カーペット4へ吸尽させた NALCOAGTM 1042(浴中のSiO₂ 固形分1%)。
- 11.実施例3の処理剤懸濁液をロータリーエバポレータ中で蒸発乾固し、実施例39で調製したシリカゾルを再分散するのに使用したものと同一手順で水中に再分散した。

先に作製したカーペットサンプル上における本発明の保護組成物の性能特性について、先に記載した試験方法を用いてキャラクターゼー

ションを行った。その試験結果を表4に示す。

実施例10~40および実施例46~54に記載の保護処理が施されたカーペットに対する性能データは、試験に用いたカーペットのタイプおよび所定の性能特性に従って分類した(すなわち、カーペット1は歩行汚れの評価に利用し、カーペット2はしみに対する耐性の評価に利用し、カーペット3は撥油性および撥水性の評価に利用し、カーペット4は吸尽処理の前後においてSiレベルを測定するために利用した)。

表 4

保護用処理剤の性能

実施例 No.	水相 (g)	SP (%)	W/O/W -R (%)	DP (%)	W/O/W -W (%)	水相 DP/SP	DP/SP 100	DP/SP 100
10	3.69							
11	4.87	15.6	35.9	5.1	10.9	2/2	1260	831
12	4.58	11.9	27.7				1382	1385
13	3.51	16.4	32.4	13.8	19.5		1375	1170
14	2.87	23.1	30.9				893	693
15	3.48	26.4	32.3	10.8	13.5		1069	870
16	1.72					3/4		
46	4.60					C/1	679	297
47	5.97					C/1	1492	671
48	5.1					C/1	1343	1088
49	4.78					1/1	1791	895
50	2.95					2/1	422	135
17	3.09			6.3		3/2		
18	1.5			4.8		4/5		
32	4.35	18.4	37	4.4		3/1	497	329
34	4.42	36.8	38.2	4.9		2/1	1191	497
比較例 C-3		33.8	42.4	5.2	17.2	3/2	270	234
19		5.5	23.7				1037	755
21		1.2	20.7				708	285
23		1.3	7.1					
25		1.1	13				415	198
27		0.8	1.4				1689	1097
29		2.4	10.8	7.4	17.8	3/2	1337	679
31		1.5	9.7	3.4		3/F†		

表4(続き)

保護用処理剤の性能

実施例 No.	処理剤 (g)	PC (%)	WATER (%)	DMF (%)	DMF (%)	CH ₃ OH (%)	PC (%)	DMF (%)
33		15.5	17.8	3.8		3/F†		
20		15.24	22	3.5	5.3	C/2	897	727
51				3.9	6.7	C/1	1823	1595
52				3.5	5.3	C/1	1463	1179
22		7.6	19.8	3.7			807	
24		12.9	19.9	3.8			640	
26		13	20.8	3.5	15.1	1/1	425	238
53				5.6	14.7	2/1	1746	1421
28		16.1	16.2	5.8			1069	871
30		12.3	23.6	4.1	10.9	C/2	1153	948
35		12.6	17.3	3.5	14.5	1/1	1271	1026
54				3	4.7	3/1	354	351
36							507	
37							4957	
38							5181	
40							916	
対照-1	0*							
対照-2	0*	14.4						
対照-3	0*			18.6		F/F†		
対照-4							154	
比較例 C-4							292	
比較例 C-5							906	
比較例 C-6							65	

* 定義により、対照に対する $\Delta \Delta E$ は0である。

≠ F = いずれの試験用液体に対しても撥液性は観測されなかった。

実施例 39

5A モレキュラーシーブ上で乾燥させた、開始剤を含まないメタクリル酸(22.4 g)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS; 0.56g)、および開始剤(0.23g; Aldrich Chemical Co.から入手可能なアゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN))を、新たに乾燥させ

たメタノール(198g; CaH₂を用いて蒸留した)に添加し、N₂パージングにより約10分間脱酸素処理した。次に、反応混合物を、N₂でガスシールした状態で攪拌しながら24時間加熱して還流させた。このメタノールポリマ溶液50gにNALCOAGTM 1042(29.4g)を添加し、反応混合物を還流下で24時間加熱した。得られた混合物をロータリーエバポレータ中で蒸発乾固し、MPTMS 0.06mmol/SiO₂ 1gの比およびSiO₂

:MAA比2:1を有する淡黄色固体を得た。

この固体5gを脱イオン水495gに添加し、十分な HO_3SNH_2 を添加してpHを2に調節し、更に、この溶液を使用して先に述べた吸尽処理法によりカーペットサンプルを処理した。

実施例41

NH_4OH を用いて実施例1のグラフト化シリカの固体分2重量%の懸濁液500gをpH6に調節し、この懸濁液と、FCSi 10gを脱イオン水490gに溶解した溶液とを混合して透明懸濁液を作製することにより、処理剤溶液を調製した。この懸濁液の一部を木製舌圧子に塗布し、指圧を加えて木に擦り込み、その後、舌圧子を140℃で3分間乾燥させた。外界温度まで冷却させた後、約30cmの高さから舌圧子上へ水流を衝突させたところ、優れた動的撥水性を示した。処理済み舌圧子に対して撥油性試験を行ったところ、油#3まで粒状油滴が生成し、30秒後について油#6まで油滴が保持された。

同様にして、第2の圧抵器に処理剤懸濁液を塗布したが、この際、圧抵器を外界温度で一晩乾燥させた。第2の圧抵器もまた、良好な動的撥水性を示した。

実施例42

NALCOAG™ TX-8800 (イソプロパノール中に懸濁された固形分29%)

の懸濁液としてNalco Chemical Co.から入手可能な平均粒径20nmを有するコロイドシリカ分散体)を3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(0.25mmol/gのシリカ1.423g)と混合し、得られた混合物を65℃攪拌しながら一晩加熱した。この分散体17.01gと、Fluorad™ フルオロケミカルアクリレート FX-13(ミネソタ州 St. Paulの3M Co.から入手可能)13.5gおよびメタクリル酸1.5gをアセトン(65ml)に溶解した溶液と、を混合し、混合物を65℃まで加熱した。反応混合物を N_2 パージングにより約5分間脱酸素処理し、 α -ブチルヒドロペルオキシド(活性成分70%の化合物0.215g)を添加し、攪拌しながら加熱を22時間継続した。得られた反応混合物にはモノマ臭はなかった。この混合物はグラフト化ポリマ/シリカ比3:1の懸濁液(固形分20%)であった。

木製の舌圧子をこの懸濁液中に浸漬し、ティッシュペーパーで舌圧子を払拭する

ことにより過剰の液体を除去し、更に、この舌圧子を室温で少なくとも15分間乾燥させ、その後で撥液性試験に供した。処理済み舌圧子について撥油性を調べたところ、油#3まで粒状油滴が生成し、油#6まで油滴が保持された。処理済み舌圧子に対する水性キットの撥液性を調べたところ、油#1まで粒状液滴が生成し、油#3まで液滴が保持された。約30cmの高さから舌圧子上へ水流を衝突させたところ、この舌圧子は優れた動的撥水性を示した。

実施例43

実質的に実施例41の手順に従って処理剤溶液を調製した。この際、FCSi水溶液(1.0gのFCSiを49gの脱イオン水に溶解したもの)を、実施例1のポリマグラフト化シリカ(予め脱イオン水で希釈して固形分2%にしたもの)(50g)に添加して、固形分約2%の分散体としてFCSi/ポリマグラフト化シリカ懸濁液100gを生成させた。このFCSi/

ポリマグラフト化シリカを濃縮(ロータリーエバポレータ処理)して固形分約10%の分散体を調製し、この分散体からアリコート2.02gを取り出して撥液性試験に供した。残りの分散体を更に濃縮(ロータリーエバポレータ処理)して固形分約50%の分散体を調製した。この分散体は蠟状固体のコンシステンシーを有していた。固形分10%および50%の分散体はいずれも、適切な量の脱イオン水を添加して再分散することにより固形分2%の分散体に戻すことができた。

本質的に実施例41に記載したように、再分散したFCSi/ポリマグラフト化シリカサンプルで舌圧子を処理し、油キットの撥油性および動的撥水性の試験を行った。再分散体で処理された舌圧子は、油キットの撥液性に関して4まで粒状油滴を生成し、6まで油滴を保持するとともに、良好な動的撥水性を示した。

実施例44

前駆物質P-1の固形分17%の分散体(29.4g)にアセトン(65.6g)を添加し、溶剤コロイド分散体を混合した。この分散体にメチルメタクリレート(5.0g)を滴下し、得られた混合物をN₂雰囲気下で65℃まで加熱し、次に、N₂パーキングにより5分間脱酸素処理を施した。t-ブチルヒドロペルオキシド(Aldrich Chemical Co.から入手可能な固形分70%の水溶液.071g)を添加し、反応混合物を65℃においてN₂

雰囲気下で24時間加熱してポリマグラフト化シリカの透明懸濁液を得た。FCSi(0.250g)をアセトン(4.75g)に溶解した溶液を、ポリ(メチルメタクリレート)グラフト化シリカのアリコート(5g)に滴下し、得られた混合物を65℃において攪拌しながら24時間加熱した。

本質的に実施例41に記載したように、得れた FCSi/ポリマグラフト懸濁液で舌圧子进行处理し、油キットおよび動的撥水性に関する試験を行った。処理された舌圧子は、4まで粒状油滴を生成し、6まで油

滴を保持するとともに、優れた動的撥水性を示した。

実施例45

脱イオン水(50g)をSiO₂懸濁液(50g; 88SN-123; 固形分 20%; 粒径<10nm; pH10; Nalco Chemical Co.から入手可能)に添加して固形分約10%のコロイド懸濁液を調製した。メルカプトプロピルトリメトキシシラン(0.25g; 0.13mM/g)をこの懸濁液に添加し、混合物を80℃において攪拌しながら16時間加熱した。

ヒドロキシエチルアクリレート(2.0g; HEA; Aldrich Chemical Co.から入手可能)を、得られたゾルのアリコート20gに添加し、混合物を60℃まで加熱し、N₂を用いて脱気し、更に γ -ブチルヒドロペルオキシド(30mg; 固形分70%の水溶液)を反応混合物に添加した。この混合物を65℃において16時間加熱して、やや不透明で安定なSnO₂-g-HEA(1:1)グラフトの懸濁液を得た。

本発明の範囲および精神から逸脱せずに本発明の種々の修正および変更が行えることは、当業者には自明であろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 D06M11/79 D06M15/277 D06M15/657		International Application No. PC1/US 96/08302
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 D06M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 121 078 (BAYER AG) 10 October 1984 see the whole document ---	1-16
A	EP,A,0 550 915 (IDEMITSU KOSAN CO) 14 July 1993 see page 3, line 10 - line 27 see page 4, line 1 - line 18; claims ---	1-16
A	US,A,4 617 057 (PLUEDDEMANN EDWIN P) 14 October 1986 see column 5, line 26 - line 46; claims ---	1-16
A	WO,A,93 01348 (MINNESOTA MINING & MFG) 21 January 1993 see page 12, line 7 - line 26; claims --- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "R" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 November 1996		Date of mailing of the international search report 29. 11. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 451 cpo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCI/US 96/08302

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 457 939 (BASF CORP) 27 November 1991 see page 3, line 3 - line 18; claims ---	1,4-6,10
A	GB,A,1 159 124 (JOSEPH GEORGE SPITZER ET AL.) 23 July 1969 see page 2, line 92 - page 3, line 71; claims ---	1-5, 10-16
A	EP,A,0 433 906 (TOSHIBA SILICONE ; JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JP)) 26 June 1991 see the whole document ---	1,3,5,6, 11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 87-290933 XP002019405 & SU,A,1 298 213 (IVANCHEV S S) , 23 March 1987 see abstract -----	1,3,5,6, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 96/08302

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0121078	10-10-84	DE-A- 3307420	13-09-84
		US-A- 4781844	01-11-88
EP-A-0550915	14-07-93	JP-A- 5279657	26-10-93
		JP-A- 5295354	09-11-93
		US-A- 5431852	11-07-95
US-A-4617057	14-10-86	CA-A- 1285678	02-07-91
		DE-A- 3680595	05-09-91
		EP-A- 0207282	07-01-87
		JP-A- 61278574	09-12-86
		KR-B- 9404199	17-05-94
WO-A-9301348	21-01-93	AU-B- 653629	06-10-94
		AU-A- 2299292	11-02-93
		DE-D- 69210608	13-06-96
		EP-A- 0593617	27-04-94
		JP-T- 6509146	13-10-94
		US-A- 5370919	06-12-94
EP-A-0457939	27-11-91	AT-T- 109188	15-08-94
		DE-D- 69011095	01-09-94
		DE-T- 69011095	23-02-95
GB-A-1159124	23-07-69	NL-A- 6613944	04-04-68
		FR-A- 1494683	14-12-67
		BE-A- 687564	01-03-67
		DE-A- 1619158	11-03-71
		LU-A- 52071	29-11-66
EP-A-0433906	26-06-91	DE-D- 69021181	31-08-95
		DE-T- 69021181	25-01-96
		JP-A- 4270710	28-09-92
		KR-B- 9400018	05-01-94
		US-A- 5218014	08-06-93

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), AU, CA, JP

(72)発明者 ハムロック, スティーブン ジェイ,
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ビー, オー, ボックス
33427

(72)発明者 ベレリテ, マーク ジェイ,
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ビー, オー, ボックス
33427